

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : A61K 7/50, C11D 1/28, B01F 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/20853 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1998 (22.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05892		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Oktober 1997 (24.10.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 47 060.9 14. November 1996 (14.11.96) DE		(Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; DPA Patentwesen/PB 15, D-45764 Marl (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BROCK, Michael [DE/DE]; Ahornstrasse 18, D-46514 Schermbeck (DE). KWETKAT, Klaus [DE/DE]; Münsterstrasse 9, D-44534 Lünen (DE). KOCH, Herbert [DE/DE]; Hindemithstrasse 4, D-46282 Dorsten (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT; DPA Patentwesen/PB 15, D-45764 Marl (DE).		
(54) Title: USE OF ANIONIC GEMINI SURFACTANTS IN FORMULATIONS FOR WASHING, CLEANING AND BODY-CARE PRODUCTS		
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ANIONISCHEN GEMINITENSIDEN IN FORMULIERUNGEN FÜR WASCH-, REINIGUNGS- UND KÖRPERPFLEGEMITTEL		
(57) Abstract		
The invention relates to the use of salts of di- α -sulphodicarboxylic acid di-ester according to the formula (I) in formulations for washing and cleaning textiles, cleaning hard surfaces and cleaning and washing hair and skin. R ¹ and R ³ both stand for a hydrocarbon radical with 1-22 carbon atoms. R ² means a spacer from a chain with 2-100 carbon atoms which contain oxygen, nitrogen and/or phosphorus atoms and can have functional side groups. A and B stand for oxygen, alkoxylenegroups or derivatized nitrogen.		
(57) Zusammenfassung		
Die Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen der Di- α -sulfodicarbonsäuredi-ester gemäß der Formel (I) in Formulierungen für das Waschen und Reinigen von Textilien, das Reinigen von harten Oberflächen und das Reinigen und Waschen von Haut und Haar. R ¹ und R ³ stehen je für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen. R ² bedeutet einen Spacer aus einer Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Phosphoratome enthalten und funktionelle Seitengruppen aufweisen kann. A und B stehen für Sauerstoff, Alkoxylenegruppen oder derivatisierten Stickstoff.		
(I)		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verwendung von anionischen Geminitensiden in Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Salzen der Di- α -sulfodicarbonsäurediester in Formulierungen für das Waschen und Reinigen von Textilien, das Reinigen von harten Oberflächen und das Reinigen und Waschen von Haut und Haar.

Die Zusammenstellung von Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel ist eine komplexe Aufgabe, da die Formulierungen in der Lage sein müssen, Verschmutzungen der verschiedensten Art von sehr unterschiedlichen Oberflächen zu entfernen. Besonders die schnelle und effiziente Entfernung von fettigen oder öligen Anschmutzungen ist im allgemeinen problematisch. Neben den ausschließlich reinigungstechnischen Anforderungen werden die ökotoxikologischen Anforderungen an Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel immer stringenter.

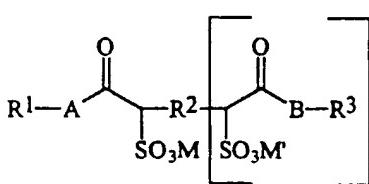
Zur Schonung der natürlichen Ressourcen gehört jedoch nicht allein die Verwendung von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sondern ganz besonders auch die Herstellung von bei gleichbleibendem Rohstoffeinsatz immer wirksameren Formulierungen, die trotzdem den Anforderungen an biologische Abbaubarkeit und Hautmildheit genügen. Darüber hinaus müssen die immer kompakter werdenden tensidhaltigen Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel auch bei ebenfalls aus ökologischen Gründen sinkender Wassermenge in der Waschflotte schnell in Wasser löslich sein.

Alle diese Anforderungen lassen sich nicht mehr allein auf physikalischem Wege erfüllen, sondern erfordern den Einsatz leistungsfähigerer Tenside. Die als "New Generation of Surfactants" bezeichneten Gemini- oder auch Zwillingstenside (M. J. Rosen, Chemtech, No. 3 (1995) 30) sind, sofern ihre Struktur optimal gewählt ist, Tenside mit einer deutlich höheren Leistungsfähigkeit als ihre konventionellen Äquivalente und bieten darüber hinaus bei Wahl der richtigen Strukturvariante eine hohe Multifunktionalität und helfen somit, die Wasch- bzw. Reinigungsleistung pro Masseneinheit der Formulierung zu steigern.

- Bei den in den Anmeldungen WO 95/19953 und WO 95/19955 beschriebenen Geminipolyhydroxyfettsäure- und Geminipolyetherfettsäure- amiden handelt es sich um nichtionische Geminitenside. Im Vergleich zu den heute bekannten nichtionischen Tensiden bieten diese Verbindungen jedoch keine besondere Steigerung der Effizienz pro Einsatzmasse. Auch kann die Multifunktionalität dieser Verbindungen nur durch eine deutliche Steigerung der Molekülmasse erzielt werden, was hinsichtlich der Schonung des Ökosystems als eher kontraproduktiv betrachtet werden muß.
- 10 Werden jedoch anionische Geminitenside, wie sie in der Anmeldung P 196 33 497 beschrieben sind (Formel I), eingesetzt, kommt man zu einer signifikanten Effizienzsteigerung gesamter Endformulierungen. Das ist möglich, weil die Di- α -sulfodicarbonsäurediester deutlich effizienter als konventionelle anionische Tenside hinsichtlich beispielsweise der kritischen Mizellbildungskonzentration, Grenzflächenspannung, Wasserlöslichkeit, Härtestabilität, lösungsvermittelnder Wirkung und Waschkraft sind und darüber hinaus aufgrund ihrer besonderen Struktur besonders hautmild und biologisch abbaubar sind.

20

Formel (I):



25

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von anionischen Geminitensiden gemäß Formel I in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln, in denen sie zu wenigstens 0,1 % enthalten sind. Die Salze der Di- α -sulfodicarbonsäurediester sind in der Offenlegungsschrift WO 96/25393 und in der deutschen Patentanmeldung P 196 33 497 beschrieben, die wir hiermit als Referenz einführen.

30

Hierbei haben R^1 , R^2 und R^3 in der Formel I die im folgenden beschriebenen Bedeutungen:

35 R^1 und R^3 stehen unabhängig voneinander für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, Kohlenstoffatomen. Es seien als Substituenten R^1 und R^3 im einzelnen die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octade-

cyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, n-Uneicosyl, n-Docosyl und ihre verzweigtkettigen Isomeren sowie die entsprechenden einfach, zweifach oder dreifach ungesättigten Reste genannt.

5 R² bedeutet einen Spacer, bestehend aus einer unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, 0 bis 20 Sauerstoff- und/oder 0 bis 20 Stickstoff- und/oder 0 bis 4 Schwefel- und/oder 0 bis 3 Phosphoratomen. Die Kette weist außerdem 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen wie z. B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-,
10 Amino- und/oder Acylaminogruppen und/oder 0 bis 4 Cyclen, die isoliert oder anelliert sind, auf.

Der Spacer R² bedeutet insbesondere

◆ unverzweigte oder verzweigte Alkylenketten der Formel II als Grundkörper

15 -C_aH_{2a}- (II)

mit a = 2 bis 18, vorzugsweise a = 2 bis 6;

◆ unverzweigte oder verzweigte Alkenylenketten der Formel IIa als Grundkörper

20 -C_bH_{2b}-CH=CH-C_cH_{2c}- (IIa)

mit b + c = 2 bis 16, wobei b und c jeweils größer als Null sind;

◆ unverzweigte oder verzweigte Alkinylenketten der Formel III

25 -C_dH_{2d}-C≡C-C_eH_{2e}- (III)

mit d + e = 2 bis 16, wobei d und e jeweils größer als Null sind, und wobei bei den Verbindungen gemäß den Formeln II, IIa und III der Spacer an beliebigen Stellen der Kette zusätzlich 1 bis 4 Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- oder Acylaminogruppen enthalten kann;

30 ◆ Alicyclen gemäß der Formel IV

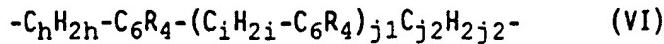
-C_fH_{2f}-cyclo C₆H₁₀-C_gH_{2g}- (IV)

mit f und g gleich unabhängig voneinander je 1 bis 6

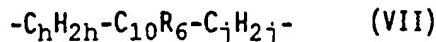
35 ◆ oder gemäß der Formel V

-3(4),8(9)-di(methylen)-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan- (V);

◆ gegebenenfalls substituierte Aromaten gemäß der Formel VI



oder gemäß der Formel VII

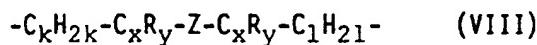


5 mit h, j_1 und j_2 gleich unabhängig voneinander je 0 bis 8, i = 0 bis 8 und R gleich unabhängig voneinander jeweils H oder C_1 - bis C_6 -Alkyl;

10 Weiterhin sind in dem Spacer R^2 je 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, Sauerstoff- und/oder Stickstoff- und/oder 0 bis 4 Schwefel- und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthalten.

R^2 hat damit weiterhin insbesondere die Bedeutung

◆ einer Verbindung gemäß der Formel VIII



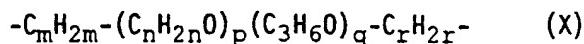
15 mit k und l gleich unabhängig voneinander je 0 bis 8, x = 6 und y = 4 oder x = 10 und y = 6 oder x = 14 und y = 8, und Z = O, CO, NH, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OX})-\text{R}^1$, NR^1 , $\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{R}^1$, SO_2

oder gemäß der Formel IX

20 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OX})-\text{R}^1)-\text{CH}_2-$ oder ein Isomer (IX)
mit X = SO_3M

oder 2,2'-Methylen-bis-(1,3-dioxolan-5-methylen)- oder Acetale, insbesondere Diacetale aus Dialdehyden und Di-, Oligo- oder Polyolen, wobei 25 R^1 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet,

◆ einer Verbindung gemäß der Formel X

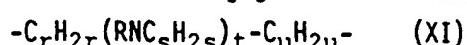


30 mit m = 1 bis 4, n = 2 oder 4, p = 1 bis 20, vorzugsweise p = 1 bis 4,

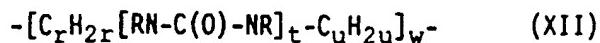
q = 0 bis 4 und r = 1 bis 4,

wobei auch gemischte Alkoxideinheiten auftreten können und dann die Reihenfolge der Alkoxideinheiten beliebig ist,

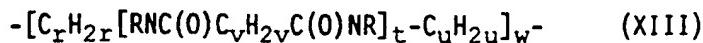
35 ◆ einer Verbindung gemäß der Formel XI



oder gemäß der Formel XII

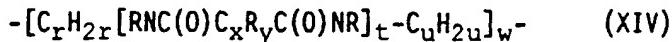


oder gemäß der Formel XIII



5

oder gemäß der Formel XIV



mit $r = 2$ bis 4 , $s = 2$ bis 4 , $t = 1$ bis 20 , vorzugsweise $t = 1$ bis 4 ,

$u = 2$ bis 4 , $v = 0$ bis 12 , $w = 1$ bis 6 , $x = 6$ und $y = 4$ oder

10 $x = 10$ und $y = 6$ oder $x = 14$ und $y = 8$

mit R gleich unabhängig voneinander H oder C_1 - bis C_6 -Alkyl.

R^2 kann weiterhin einem Methyl- oder Ethylester einer Polycarbonsäure (MW 500 bis 100 000) entstammen, deren α -Kohlenstoffatome zwischen 0 und 100 % sulfoniert sind. Die α -Kohlenstoffatome sind jedoch vorzugsweise nur zwischen 10 und 60 % sulfoniert.

M, M' = Alkali, Ammonium-, Alkanolammonium oder $\frac{1}{2}$ Erdalkali.

20 A und B bedeuten unabhängig voneinander $-O-$, $-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-$ (mit $\alpha = 0$ bis 20 , bevorzugt 0 bis 10 , und $\beta = 0$ bis 20 , bevorzugt 0 bis 10 , α und β können jedoch nicht gleichzeitig 0 sein), $-NH-$, $-NR^4-$ (mit R^4 = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl), $-N(R^5)-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-$ (mit $\alpha = 0$ bis 20 , bevorzugt 0 bis 10 , und $\beta = 0$ bis 20 , bevorzugt 0 bis 10 , α und β können jedoch nicht gleichzeitig 0 sein) und R^5 gleich R^4 oder gleich $-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-$ H, mit den vor- genannten Bedingungen), $-C(O)N(R^5)-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-$, n bedeutet eine Zahl von 1 bis 200 , vorzugsweise von 1 bis 10 .

30 Herstellungsbedingt können die Di- α -sulfodicarbonsäurediester auch Di- α -sulfodicarbonsäuremonoester, Mono- α -sulfodicarbonsäurediester und Mono- α -sulfodicarbonsäuremonoester enthalten.

Neben mindestens 0,1 % anionischem Geminitensid gemäß der Formel (I) (siehe 35 auch WO 96/25393), das als Mischung verschiedener Homologen der gleichen Grundstruktur (sowohl hinsichtlich der C-Kettenlänge der lipophilen Ketten als auch des Spacers oder der Alkoxyetherketten) und Mischung von Verbindungen mit verschiedenem Funktionalisierungsgrad, zum Beispiel Sulfierungs-

grad zwischen 0,1 und 2 , bevorzugt zwischen 1 und 2, für n = 1, vorliegen kann, können die Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel noch jeweils wenigstens 0,001 % einer oder mehrerer Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittelkomponenten, die im folgenden näher erläutert werden, enthalten. Alle Prozentangaben sind als Gewichtsprozente zu verstehen, es sei denn, die Prozentangabe wird explizit auf eine andere Größe bezogen. Als solche Komponenten sind die folgenden zu nennen:

a) Enzyme: Eine ganze Reihe von Enzymen können in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein, so zum Beispiel Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie Mischungen der jeweiligen Enzyme. Auch andere Enzyme können in Waschmittelformulierungen eingearbeitet werden, wobei sie, wie die vorgenannten, von verschiedenster Herkunft aus Bakterien, Pilzen, z. B. Hefepilzen, und anderen Pflanzen stammen, aber auch tierischen Ursprungs sein können.

Unterschiedliche Faktoren bestimmen die Auswahl einzelner Enzyme, wie beispielsweise die pH-Aktivitäts- und/oder -Stabilitätsoptima, die Thermo-stabilität, die Stabilität gegenüber verschiedenen Tensiden, Buildern usw. Enzyme werden in Einwaagen bis zu 50 mg, bevorzugt 0,01 mg bis 3 mg aktives Enzym auf ein Gramm Waschmittelformulierung eingesetzt, d. h. 0,001 % bis ca. 5 % in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen. Für Proteasen gilt eine Einsatzkonzentration einer Aktivität von 0,005 bis 0,1 Anson Einheiten (Anson Units = AU) pro Gramm erfindungsgemäßer Formulierung.

b) Enzymstabilisatoren: Dazu gehören wasserlösliche Quellen von Calcium- oder / und Magnesiumionen, die häufig zugesetzt werden müssen, damit das Buildersystem nicht auch diese Zentralatome der Enzyme entfernt und sie damit deaktiviert. Calciumionen sind hier im allgemeinen effektiver als Magnesiumionen. Zusätzliche Stabilisierung kann durch den Zusatz von Boraten (US 4 537 706, Severson) erfolgen. Typischerweise enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 Millimole Calciumionen pro Liter Endformulierung.

Obwohl die Konzentration in verschiedenen Formulierungen abhängig von den verwendeten Enzymen variiert kann, sollten immer genug Calciumionen nach der Komplexierung durch das Buildersystem und durch Seifen verfügbar sein, um die Enzyme aktiviert zu halten. Jedes wasserlösliche Calcium- oder

Magnesiumsalz kann verwendet werden. Es seien hier die folgenden Beispiele, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, erwähnt: Calciumchlorid, -formiat, -sulfat, -hydroxid, -malat, - maleat, -acetat und die entsprechenden Magnesiumsalze. Abhängig von der Menge und Art der verwendeten Enzyme enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen 0,05 % bis 2 % wasserlösliche Calcium und / oder Magnesiumsalze.

Boratstabilisatoren sind zu 0,25 % bis 10 %, bevorzugt 0,5 % bis 5 % und besonders bevorzugt 0,75 % bis 3 % - berechnet als Borsäure - in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten. Die zugesetzten Boratstabilisatoren müssen in der Lage sein, Borsäure bilden zu können. Hier ist der direkte Einsatz von Borsäure bevorzugt, doch können auch, ohne darauf einzuschränken, Boroxid, Borax, andere Alkaliborate und substituierte Borsäuren, wie z. B. Phenyl-, Butyl- und p-Bromphenylborsäure, eingesetzt werden.

c) Bleichsysteme - Bleichmittel und Bleichaktivatoren: Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist die Verwendung eines Bleichsystems, sei es Bleichmittel und -aktivator oder lediglich ein Bleichmittel, optional. Sofern verwendet, werden die Bleichmittel in Mengen von 1 bis 30 %, bevorzugt 5 bis 20 % eingesetzt. Sofern eingesetzt, werden Bleichaktivatoren in Mengen von 0,1 bis 60 % des Bleichmittels verwendet. Bevorzugt werden 0,5 bis 40 % Bleichsystem, bezogen auf die erfindungsgemäße Formulierung, eingesetzt. Alle für die Reinigung von Textilien, harten Oberflächen (Industrie- und Haushaltsreiniger, Geschirrspülmittel) oder andere Reinigungsaufgaben geeigneten Bleichmittel können eingesetzt werden. Dazu zählen sowohl auf Sauerstoffbasis arbeitende Bleichmittel wie auch andere Systeme. Perborate, z. B. Natriumperborate, sei es als Mono- oder Tetrahydrat, können eingesetzt werden, ebenso wie Percarbonsäure-Bleichmittel und deren Salze. Zu den geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Magnesiumperoxyphthalat-hexahydrat, Magnesium-metachlorperbenzoat, 4-Nonylamino-4-oxoperoxybutansäure, Diperoxydodecandisäure und, besonders bevorzugt, 6-Nonylamino-6-oxoperoxycaprinsäure (US 4 634 551, Burns et al). Persauerstoffbleichmittel können ebenfalls eingesetzt werden. Zu geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Natriumcarbonatperoxohydrat und vergleichbare Percarbonate, Natriumpyrophosphatperoxohydrat, Harnstoffperoxohydrat, Natriumperoxid und Persulfatbleichmittel. Auch Mischungen von Bleichmitteln können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen eingesetzt werden.

Persauerstoffbleichmittel werden bevorzugt mit Bleichaktivatoren kombiniert, zu denen, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf zu beschränken, Nonanoyloxy-phenylsulfonat, Tetraacetylethylendiamin und deren Mischungen sowie andere in US 4 634 551 erwähnte Kombinationen von Bleichmitteln und -aktivatoren gehören. Ganz besonders bevorzugt als Bleichaktivatoren sind Amidderivate der Formeln $R^1N(R^5C(O)R^2C(O)L$ oder $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$, wobei R^1 eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^2 eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^5 ein Wasserstoffatom oder Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und L jedwede für nucleophile Reaktionen geeignete Abgangsgruppe (z. B. Phenylsulfonat) bedeutet. Als Beispiele seien hier die folgenden Verbindungen erwähnt: (6-Octanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Nonanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Decanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat und deren Mischungen. Acyllactamaktivatoren gehören zu einer anderen Klasse bevorzugter Bleichaktivatoren, hier besonders Acylcaprolactam und Acylvalerolactam mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxyaryl- und Alkylaryl-acylgruppen, die 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Unter den nicht auf Sauerstoff basierenden Bleichmitteln gehören sulfonierte Zink- und/oder Aluminium-phthalocyanine zu den bevorzugten Systemen.

d) Buildersysteme: Ebenfalls optional können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel Buildersysteme (Gesamtbuilder), die aus wasserenthärtenden Silikaten und/oder sonstigen anorganischen und/oder organischen Buildern bestehen, enthalten. Sie werden in Waschmittelformulierungen eingesetzt, um die Partikelschmutzentfernung zu unterstützen und die Wasserhärte zu kontrollieren. Flüssigformulierungen enthalten von 0 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 30 % Gesamtbuilder. Granulierte Formulierungen enthalten 0 bis 80 %, bevorzugt 15 bis 50 % Gesamtbuilder. Höhere Konzentrationen sollen hier jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Zu den anorganischen Buildern zählen insbesondere Silikate und Alumosilikate.

Beispiele für Silikatbuilder sind Alkalisilikate, besonders solche mit $SiO_2 : Na_2O$ im Verhältnis 1,6 : 1 bis 3,2 : 1 und Schichtsilikate wie Natriumsilikate vom Typ $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ (M steht für Na oder H, x = 1,9 - 4, y = 0-20). Besonders bevorzugt ist der mit SKS-6 bezeichnete Typ. Auch Magnesiumsilikate können hier eingesetzt werden. Alumosilikate sind

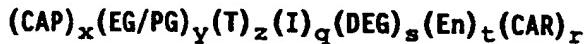
- ebenfalls nützlich in den erfindungsgemäßen Formulierungen und besonders wichtig in granularen Waschmittelformulierungen. Die verwendbaren Alumosilikatbuilder können mit der empirischen Formel $[M_2(zAlO_2)_y] \cdot xH_2O$ beschrieben werden, z und y nehmen Werte von wenigstens 6 an, das molare Verhältnis von z zu y liegt im Bereich von 1,0 bis 0,5, x nimmt Werte von ca. 0 bis 30 an. Es kann sich sowohl um kristalline als auch um amorphe, synthetische oder natürlich vorkommende Alumosilikate handeln. Die Silikatbuilder können zu 0 bis 60 % enthalten sein.
- 10 Zu den anorganischen Buildern zählen weiterhin, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (z. B. Tripolyphosphate, Pyrophosphate und polymere Metaphosphate), Phosphonate, Carbonate (auch Bicarbonate und Sesquicarbonate) und Sulfate.
- 15 Auch organische Builder gehören zu den in den erfindungsgemäßen Formulierungen verwendbaren Buildern. Dazu gehören Polycarboxylate, wie Ethercarboxylate (cyclisch oder acyclisch), Hydroxypolycarboxylate, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen oder Vinylmethylether,
- 20 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, die alle in Form der Säure oder ihrer Alkali-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze eingesetzt werden können. Alkyl-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze der Polyessigsäure sind ebenso geeignet wie Salze der Zitronensäure oder Kombinationen von verschiedenen Buildern.
- 25 Alkenylbernsteinsäuren und -salze sind besonders bevorzugte organische Builder. Monocarbonsäuresalze können ebenso entweder allein oder in Kombination mit einem der vorgenannten Builder in die erfindungsgemäßen Formulierungen eingearbeitet werden.
- 30 Die anorganischen (ohne Silikate) und/oder organischen Builder sind zu 0 bis 40 % in der Formulierung enthalten.
- e) Schmutzlösepolymere: Sämtliche zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlösepolymere können als Ingredienzien in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden. Als Bestandteil von Formulierungen tragen Schmutzlösepolymere zu einer leichteren Ablösung von Öl- und Fettschmutz bei, insbesondere bei Waschvorgängen und bei der Textilveredelung. Schmutzlösepolymere zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl hydrophile als auch

hydrophobe Bauelemente besitzen. Die Wirkungsweise von Schmutzlösepolymeren beruht auf einer Modifizierung der Faseroberfläche von Polyester- bzw. Baumwoll/Polyestermischgeweben mit Hilfe des hydrophilierenden Polymers. Dabei bewirkt das hydrophile Segment des Schmutzlösepolymer als eine leichtere Benetzung der Oberfläche, während das hydrophobe Segment als Ankergruppe fungiert.

Der Feuchtigkeitstransport (Wasserabsorption und Saugfähigkeit) wird bei den mit dem Schmutzlösepolymer behandelten hydrophoben Geweben wie Polyester oder Polyester/Baumwollmischgeweben erheblich verbessert. Außerdem verleihen sie den Stoffen antistatische und Gleiteigenschaften, wodurch die Handhabung dieser Fasern beim Schneiden und Nähen (Textilverarbeitung) erleichtert wird. Die Behandlung des Gewebes mit dem Schmutzlösepolymer ist als eine Art Imprägnierung zu verstehen, d.h. das Schmutzlösepolymer verbleibt für mehrere Waschzyklen auf der Faser.

Zur wichtigsten Gruppe von Schmutzlösepolymeren gehören Poly- bzw. Oligoester auf Basis Terephthalsäure/Polyoxyalkylenglykolen/monomeren Glykolen. Schmutzlösepolymeren dieser Gruppe werden schon seit mehreren Jahren vermarktet. Zu den wichtigsten Verkaufsprodukten zählen u.a. ZELCON (Du Pont), MILEASE T (ICI), ALKARIL QCF/QCJ (Alkaril Inc.) und REPEL-O-TEX (Rhone-Poulenc). Bevorzugt sind im Rahmen der in dieser Erfindung beanspruchten Formulierungen Schmutzlösepolymeren, die sich durch folgende empirische Summenformel beschreiben lassen:

25



Dabei repräsentiert (CAP) sog. "capping groups", die das Polymer am Ende verschließen. Der Endgruppenverschluß trägt zur Stabilisierung der Polymere bei. (CAP) steht für eine Vielzahl von möglichen Endgruppen. Bevorzugte Endgruppen sind u.a. Sulfoaroylgruppen wie z.B. die Sulfobenzoyl-Gruppe, die in Form einer Umesterung mit Sulfobenzoesäurealkylester eingeführt werden können. Der Einbau von Endgruppen wirkt sich dabei zum einen regulierend auf das Molekulargewicht aus, andererseits führt er zur Stabilisierung der gewonnenen Polymeren. Neben Sulfoaroyl-Gruppen können auch ethoxylierte oder propoxylierte Hydroxyethan- und Hydroxypropansulfonate, so wie sie beispielsweise in WO 95/02029 und WO 95/02030 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Bevorzugte Endgruppen sind auch Poly(oxyethylen)monoalkylether, in denen die Alkylgruppe 1 bis 30 C-Atome enthält und wobei die Polyoxyethylengruppe aus 2-200 Oxyethyleneinheiten besteht. Endgruppen dieser Art werden z.B. in WO 92/17523 und DE 40 01 415 beschrieben. In EP 0 253 567 und EP 0 357 280 werden im besonderen solche endgruppenverschlossenen Polyester (capped polyesters) beschrieben, die zum einen durch nichtionische Gruppen wie z.B. C1-C4-Alkyl, C1-C4-Hydroxyalkyl, C1-C4-Acyl als auch durch ionische Succinatgruppen verschlossen werden. Grundsätzlich sind auch Mischungen verschiedener Endgruppen möglich, wobei x Werte von 0-2 annimmt.

10

Die Gruppe (EG/PG) steht für eine Oxyethylenoxy-, Oxypropyleneoxy-Gruppe oder Mischungen davon, wobei y Zahlenwerte von 0 bis 80 annimmt. Als eine Variation der o.g. Polyester wird auch das Einbringen von verzweigten monomeren Glykolbausteinen beschrieben, wie z.B. 1,2-Butylen-, 3-Methoxy-1,2-propylenglykolen (EP 0 241 985).

Die Gruppe (T) steht u.a. für eine Terephthaloylgruppe, die im Polymer sozusagen als Ankergruppe zwischen Schmutzlösepolymer und Substrat (Faser) fungiert. Bei sämtlichen zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlösepolymeren auf Oligo- bzw. Polyesterbasis ist die Gegenwart von Terephthaloyl-Gruppen essentiell für die Performance dieses Additivs. Neben Terephthaloylgruppen können jedoch auch aliphatische Analoga vertreten sein, wie z.B. Adipate, die durch Adipinsäure bzw. Adipinsäurediester eingebaut werden können. In DE 44 03 866 werden z.B. amphiphile Polyester beansprucht, die neben aromatischen auch aliphatische Dicarbonsäuren beinhalten und als Waschmitteladditiv bzw. Schmutzlösepolymer eingesetzt werden. Dabei nimmt z Werte von 1 bis 50 an.

Jedes (I) steht für eine interne anionische Gruppe mit q = 0-30. Der Einbau von anionischen Gruppen, in erster Linie Sulfoisophthaloyl-Gruppen, in das Polymergerüst, stellt sich als sehr vorteilhaft für die Performance des Schmutzlösepolymer heraus. Die Sulfoisophthaloyl-Gruppen stabilisieren das Polymer und inhibieren den Übergang von der gewünschten amorphen Form zur schlechter löslichen kristallinen Form des Polymers. In US 4 427 557 und EP 0 066 944 werden solche anionischen Modifikationen der o.g. Polyester beschrieben, die als eine weitere Polymerisationskomponente das Natriumsalz der Sulfoisophthalsäure beinhalten. Die polymerisierten Polyethylenglykole (PEG) besitzen Molmassen von 200-1000 und ergeben nach ihrer Polymerisation

mit Ethyenglykol und Terephthalsäure Polyester mit Molgewichten von 2000-10 000.

DEG steht für eine Di(oxyethylen)oxy -Gruppe mit s = 0 - 80.

5

Jedes (**En**) steht für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut ist, wobei t = 0-25 ist und die Alkylgruppen 2-6 C-Atome enthalten. In den meisten Fällen handelt es sich bei den Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppen um Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen, wobei die Molekulargewichte erheblich variieren können. Neben Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen können auch Poly(oxypropylen)oxy-Gruppen vertreten sein sowie alle denkbaren Mischungen. In DE 14 69 403 wird z.B. ein Verfahren zur oberflächenverändernden Behandlung von aus Polyestern abgeleiteten Artikeln beschrieben. Dabei sind die hergestellten Polyester aus ET-Einheiten aufgebaut mit ET:POET=2-6:1, wobei Polyethylenglykole mit Molgewichten von 1000-4000 eingesetzt werden. US 3 959 230 beansprucht ET/POET-Polyester mit ET:POET=25:75-35:65, wobei niedermolekulare Polyethylenglykole mit Molgewichten von 300-700 eingesetzt werden und die gewonnenen Polyester Molgewichte von 25 000-55 000 aufweisen.

20

Jedes (**CAR**) steht für eine Carbonylgruppe (C=O) einer Carbonateinheit, wobei r für eine Zahl von 0 bis 80 steht. Es zeigt sich, daß durch Einbau von Carbonatgruppen in Form von Kohlensäureestern in das Polymergerüst die Performance der Schmutzlösepolymere weiterhin gesteigert werden kann.

25

Einerseits lassen sich Polymere dieses Typs leichter dispergieren, zum anderen ist es möglich, mit Hilfe von Kohlensäureestern fließfähige, pumpbare Polymere zu erhalten, was hinsichtlich der meist üblichen Konfektionierung deutliche Vorteile bringt. Die durch die obige empirische Summenformel beschriebenen Schmutzlösepolymere auf Poly- bzw. Oligoesterbasis besitzen Molekulargewichte zwischen 200 und 100 000. Bevorzugt sind meist Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 25 000.

Neben dieser Klasse von Schmutzlösepolymeren können im Rahmen der beanspruchten Formulierungen auch Cellulose-Derivate eingesetzt werden.

35

Solche Produkte sind z.B. als Hydroxyether der Cellulose unter der Produktbezeichnung METHOCEL (Dow) kommerziell erhältlich. Bevorzugt sind Cellulose-Derivate mit C1-C4-Alkyl- und C4-Hydroxyalkylcellulosen (US 4 000 093). Als weitere Gruppe von Schmutzlösepolymeren können auch

Poly(vinylester)-Verbindungen eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Ppropfpolymerisate von Polyvinylacetat und Polyoxyethylenglykol bevorzugt. Produkte dieser Art sind marktgängig, wie z.B. SOKALAN HP 22 (BASF). Soweit Schmutzlösepolymere in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden, beträgt der Gehalt 0,01 bis 10,0 Gew.-%.

Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die entsprechende Formulierung.

f) Chelatbildende Agentien: In den erfindungsgemäßen Formulierungen sind optional auch Eisen- und Manganionen unter Chelatbildung komplexierende Agentien enthalten, die zu der Gruppe der Aminocarboxylate, Aminophosphonate, polyfunktionalisierten Aromaten (z.B. Dihydroxybenzolsulfonsäurederivate) gehören. Auch Mischungen der verschiedenen Chelatisierungs-Agentien sind wirksam. Ein bevorzugtes bioabbaubares chelatbildendes Agenz ist Ethyldiamindisuccinat. Die vorgenannten Agentien werden in Anteilen von 0,1 bis 10 %, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3,0 %, der Waschmittelformulierung eingesetzt.

g) Komponenten zur Entfernung von Ton- oder Lehmschmutz und Verhinderung der Wiederanschmutzung: Die erfindungsgemäßen Formulierungen können zu diesem Zweck alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, Amine, unabhängig davon, ob es sich hier um mono-, oligo- oder polymere Amine handelt, enthalten. Für feste Formulierungen liegt die Einsatzmenge bei 0,01 bis 10 %, bei Flüssigformulierungen bei 0,01 bis 5 % der Gesamtformulierung. Andere Gruppen von Verbindungen, die diese Eigenschaften aufweisen, sind kationische Verbindungen (EP 0 111 984), zwitterionische Polymere (EP 0 112 592) oder Carboxymethylcellulose, die ebenfalls das Schmutztragevermögen einer Waschflottte zu steigern vermögen.

h) Polymere Dispersionshilfen (Cobuilder): Diese Additive werden in Mengen von 0,1 bis 7,0 % der erfindungsgemäßen Gesamtformulierung eingesetzt, wobei es sich um Polycarboxylate oder um Polyethylenglykole handelt, die sowohl die Wirkung des eingesetzten Builders verstärken als auch Inkrustierungen und Wiederanschmutzungen verhindern und bei der Ablösung von Partikelschmutz eine Rolle spielen. Die hier einsetzbaren Verbindungen werden durch Polymerisation oder Copolymerisation von geeigneten ungesättigten Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridmonomeren erhalten. Hier sind Polyacrylate, aber auch Maleinsäureanhydrid/Acrysäure-Copolymerisate bevor-

zugt. Die Molekulargewichte der ersteren bewegen sich in einem Bereich von 2 000 bis 10 000, bevorzugt 4 000 bis 7 000 und besonders bevorzugt im Bereich von 4 000 bis 5 000. Geeignete Copolymerivate weisen Molgewichte von 2 000 bis 100 000, bevorzugt 5 000 bis 75 000 und besonders bevorzugt

5 7 000 bis 65 000 auf. Verwendbare Polyethylenglykole weisen Molgewichte im Bereich 500 bis 100 000, besonders bevorzugt 1 500 bis 10 000 auf. Auch Polyasparaglate und- glutamate können zusammen mit Zeolith-Buildern eingesetzt werden, wobei die verwendbaren Polyasparaglate mittlere Molgewichte von ca. 10 000 aufweisen.

10

i) Optische Aufheller: Alle nach dem Stand der Technik bekannten optischen Aufheller sind in den erfindungsgemäßen Formulierungen einsetzbar. Sie werden zu 0,05 bis 1,2 %, bezogen auf die Gesamtformulierung, eingearbeitet. Einige nicht einschränkende Beispiele für geeignete Verbindungsgruppen
15 seien im folgenden genannt: Stilbenderivate, Pyrazoline, Cumarin, Carbonsäuren, Methincyanine, Dibenzothiophen-5,5-dioxid, Azole und 5- und 6-gliedrige Heterocyclen.

j) Schauminhibitoren: Je nach genauer Zusammensetzung (d. h. Schäumvermögen
20 der verwendeten Tenside) und Art des Schauminhibitors müssen 0 bis 5 % (bezogen auf Gesamtformulierung) davon eingesetzt werden. Monofettsäuresalze werden in einer Menge von 0 bis zu 5 %, bevorzugt jedoch 0,5 bis 3 % eingesetzt, Silicone werden in einer Menge bis zu 2 %, bevorzugt jedoch 0,01 bis 1 % und besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,5 % eingesetzt. Zu den
25 Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Schauminhibitor eingesetzt werden können, gehören Monofettsäuren und ihre Salze mit C-Kettenlängen von 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Auch hochmolekulare nicht oberflächenaktive Verbindungen wie Paraffine, Fett-säureester (z. B. Triglyceride), aliphatische Ketone, N-alkylierte Amino-triazine oder Di- bis Tetraalkyldiaminchlortriazine, Monostearylphosphate und Monostearylalkoholphosphateester können eingesetzt werden. Auch Silicone
30 können in der vorliegenden Formulierung als Schauminhibitoren eingesetzt werden, ebenso wie Mischungen von Siliconen und Silan-modifizierten Silikaten. I. a. können hier Polyalkylen glykole als Lösungsmittel eingesetzt werden.

35 k) Textilweichmacher: Verschiedene im Waschprozess verwendbare Textilweichmacher können hier verwendet werden, besonders jedoch Smectit-Tone sowie

andere weichmachende Tone in Mengen zwischen 0,5 und 10 % (bezogen auf die Gesamtformulierung). Die vorgenannten Weichmacher können in Kombination mit anderen Weichmachern wie Aminen und den verbreiteten kationischen Weichmachern verwendet werden.

5

- 1) Tenside: Neben den anionischen Geminitensiden gemäß der Formel (I) (siehe auch DE 195 05 367 und 196 33 497) können jeweils Kombinationen oder einzelne der im folgenden genannten Tenside mit den Geminitensiden in den erfindungsgemäßen Formulierungen kombiniert werden. Hierbei werden 0,1 bis
10 70 % dieser Tenside eingesetzt: Ohne die Formulierungen darauf einzuschränken, seien als Beispiele für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxylate höherer Alkohole, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxy-
15 ethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Alkylaminoxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside und Alkylglucamide (z. B. N-Methyl-alkylglucamide) sowie nichtionische Geminitenside, bzw. verbrückte
20 nichtionische Tenside (wie in WO 95/19951 (Polyhydroxyaminverbindungen), WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 sowie WO 95/20026 beschrieben) genannt.

Als Beispiele für anionische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate, α -Olefinsulfonate, α -Sulfovetsäurederivate (einschließlich der in WO 93/25646 beschriebenen), Sulfonate höherer Fett-
25 säureester, höhere Alkoholsulfate (primär und sekundär), Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphatestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate (wie DOWFAX-Typen der Firma Dow), Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und
30 Dialkylsulfosuccinate, Alkenylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether genannt.

35 Als Beispiele für kationische gängige grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazoliniumderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester

von Alkanolaminen, Alkylisochinoliniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate genannt. Als Beispiele für grenzflächenaktive Substanzen, Ampholyte und Betaine, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Carbobetaine, wie z. B. Kokosacylamido-
5 propyldimethylbetaain, Acylamidopentandiethylbetaain, Dimethylammoniohexanoat-acylamidopropan-(oder -ethan-)dimethyl (oder -diethyl-)betaain - alle mit C-Kettenlängen zwischen 10 und 18, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin genannt. Die oben erwähnten Amin-N-oxide können auch in polymerer Form vorliegen, wobei ein Verhältnis
10 Amin- zu Amin-N-oxid von 10 : 1 bis 1 : 1 000 000 vorliegen muß. Die mittlere Molmasse beträgt 500 bis 1 000 000, besonders bevorzugt jedoch 5 000 bis 100 000.

m) Weitere Komponenten können in die Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittelformulierungen eingebaut werden. Es handelt sich um Träger, Hydrotropica, Prozesshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Parfums, Lösungsmittel für Flüssigformulierungen (besonders bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen), feste Füller für Stückseifenformulierungen, Perlglanzmittel, z. B. Distearoylglyceride,
15 Konservierungsmittel, Pufferungssysteme und so weiter. Sollte ein höheres Schäumvermögen der Formulierung wie z. B. in einigen Körperpflegemitteln erforderlich sein, so kann dieses z. B. durch den Zusatz von C₁₀-C₁₆-Alkanolamiden (in Konzentrationen von 1 bis 10 % der Gesamtformulierung) erhöht werden. Auch weitere wasserlösliche Magnesiumsalze können zur
20 Erhöhung des Schäumvermögens und der Fettlösekraft in Mengen von 0,1 bis 2 % zugesetzt werden.

Wenn notwendig, können einige der obengenannten Tensidkomponenten auch durch Adsorption auf poröse hydrophobe Substanzen stabilisiert und mit einer weiteren hydrophoben Schicht versiegelt in die Formulierung einge-
25 arbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können sehr vielseitig verwendet werden, wie z. B. als Hautreiniger, Badezusatz, Duschbad, Gebißreiniger, Haarwasch- und -pflegemittel, Rasierseife, Pre-shaving, Desinfektions-
35 mittel, Dispergiermittel, Universalwaschmittel und Feinwaschmittel, sowohl in flüssiger Form als auch als Pulver oder Granulat, für Textilien, Hand- und Maschinengeschirrspülmittel, Haushaltsreiniger und Industriereiniger.

Beispiele

Die folgenden Beispiele, die keinen einschränkenden Charakter haben sollen, zeigen die positiven anwendungstechnischen Eigenschaften der Geminitenside gemäß Formel (I), die sie für den Einsatz in den o. g.

- 5 Verwendungszwecken prädestinieren.

I. Reinigung von harten Oberflächen

Zur Bestimmung der Reinigungswirkung an harten Oberflächen wurden je 7 Trägerstreifen aus Hart-PVC (455 x 39 x 2,5 mm) eng nebeneinander gelegt.

- 10 Auf einer Seite der Trägerstreifen wurde eine weiße PVC-Folie (400 x 400 mm) blasenfrei aufgelegt. Anschließend wurden Schablonen aus PVC (300 x 350 x 3 mm) mit 260 x 280 mm-Ausschnitt so auf die Folie plaziert, daß der Ausschnitt über der Mitte der Folie lag. Innerhalb des Ausschnittes wurden 2 g eines Testschmutzes (7 Gew.-% Spezialschwarz 4, Fa. Degussa, 17 Gew.-%
- 15 Myritol 318, Fa. Henkel, 40 Gew.-% Prozeßöl 310, Fa. Esso, 36 Gew.-% Exxon DSP 80/100, Fa. Exxon) mittels eines Flachpinsels auf der Folie verteilt. Die Trägerstreifen wurden mit einem Messer getrennt. Je ein Teststreifen wurde dann in die Metallführungsschiene eines Dardner-Waschbarkeits- und Scheuerprüfgerätes (Modell M-105-A, Fa. Erichsen) gelegt und mit einem feuchten Schwamm, der in einem Schlitten plaziert war, mit 16 ml der zu untersuchenden tensidhaltigen Formulierungen (Tensidegehalt: 1 Gew.-%) gereinigt. Dies geschah durch 10maliges Hin- und Herbewegen des Schlittens. Nach dem Trocknen der Teststreifen wurde die PVC-Folie vom Trägerstreifen gelöst und mit der gereinigten Seite nach oben auf weiße Pappe geklebt. Die Reinigungsleistung der jeweiligen tensidhaltigen Formulierungen wurde spektralphotometrisch mit Hilfe eines Spektralphotometers "datacolor 3890" bei einer Wellenlänge von 560 nm relativ zu einem Weißstandard (= 100 %) und einem angeschmutzten Standard (= 0 %) bestimmt.

- 30 Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß):

Als Standardformulierung wurde die Reinigungsleistung eines marktgängigen Allzweckreinigers mit 65 % bestimmt.

Beispiele 2 bis 4 (erfindungsgemäß):

- 35 Die Reinigungsleistungen der erfindungsgemäßen anionischen Geminitenside wurden anhand der folgenden Rezeptur bestimmt:

anionisches Geminitensid: 3,0 Gew-%

C ₁₃ -Alkohol mit 8 EO*:	1,0 Gew-%
Kokosfettsäure-Na-salz:	0,25 Gew-%
Rest zu	100 Gew.-% Wasser

5 *)MARLIPAL 013/80 (Fa. Hüls AG)

Folgende anionische Geminitenside wurden untersucht:

1: Gemäß Formel (I), mit R¹ = R³ = C₈-Alkyl, R² = -(CH₂)₂-, A = B = -O-,

10 M,M' = Na, n = 1

2: Gemäß Formel (I), mit R¹ = R³ = iso-C₈-Alkyl, R² = -(CH₂)₂-,

A = B = -O-, M,M' = Na, n = 1

15 3: Gemäß Formel (I), mit R¹ = R³ = C₁₀-Alkyl, R² = -(CH₂)₆-, A = B = -O-,

M,M' = Na, n = 1

Beispiel 2:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 1 enthaltenden Rezeptur wurde mit 73

20 % bestimmt und ist somit höher als die in Beispiel 1 genannte.

Beispiel 3:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 2 enthaltenden Rezeptur wurde mit 80 % bestimmt und ist somit höher als die in Beispiel 1 genannte.

25

Beispiel 4:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 3 wurde mit 72 % bestimmt und ist somit höher als die in Beispiel 1 genannte.

30 B) Waschvermögen an Textilien

Zur Bestimmung des Waschvermögens an Textilien wurde die Waschtrommel einer marktgängigen Haushaltswaschmaschine mit 4 kg (für die 95° und 60° C-Wäsche) bzw. mit 1 kg (für die 30° C-Wäsche) verschmutztem Baumwollbalast-

35 gewebe beschickt. Weiterhin wurden mit Hautfett-Pigment-Anschmutzung behandelte Prüfläppchen der WFK-Testgewebe (Wäschereiforschung, jetzt Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V., Krefeld) mit der testverschmutzten Seite nach oben auf ein weißes Baumwollhandtuch aufge-

näht. Das so präparierte Baumwollhandtuch wurde in die Trommel der Haushaltswaschmaschine zum Ballastgewebe gegeben.

Folgende WFK-Testgewebe wurden verwendet:

5

Baumwolle (BW):	10 D
Baumwoll-Polyester-Mischgewebe (MG):	20 D
Polyester (PE):	30 D

10

Die Waschvermögen der erfindungsgemäßen anionischen Geminitenside wurden anhand der folgenden Rezeptur einer flüssigen Vollwaschmittelrezeptur bestimmt:

15

Anionisches Geminitensid	13,0 Gew.-%
C _{12/14} -Alkohol mit 7 EO ^{*1}	15,5 Gew.-%
KOH, 50 %ig	3,9 Gew.-%
Kokosfettsäure	10,0 Gew.-%
Triethanolamin	5,0 Gew.-%
20 1,2-Propylenglykol	3,0 Gew.-%
Ethanol	8,0 Gew.-%
Dequest 2060 S ^{*2}	1,5 Gew.-%
Rest zu 100 Gew.-% Wasser	

25

*1 Marlipal 24/70^{*1} (Fa. Hüls)

*2 Diethylentriamin-penta-(meth.phosph.säure) (Fa. Monsanto)

30

Die Einsatzmenge des flüssigen Vollwaschmittels betrug jeweils 25 g pro Waschgang. Nach erfolgter Wäsche wurden die WFK-Testgewebe getrocknet. Die Bestimmung des Waschvermögens erfolgte spektralphotometrisch durch Ermittlung der Remission mit Hilfe des Spektralphotometers datacolor 3890 (Weißstandard: 100 % Remission, testangeschmutztes Gewebe: 0 % Remission).

35

Folgende anionische Geminitenside wurden untersucht:

4: Gemäß Formel (I), mit R¹ = R³ = C_{12/14}-Alkyl, R² = -(CH₂)₆-,
A = B = -(C₂H₄O)₃-, M,M' = Na, n = 1

5: Gemäß Formel (I), mit $R^1 = R^3 = C_{8/10}\text{-Alkyl}$, $R^2 = -(CH_2)_6-$,
 $A = B = -O-$, $M, M' = Na$, $n = 1$

Um die Waschvermögen besser beurteilen zu können, wurde anstelle der
5 Geminitenside das üblicherweise verwendete Marlon PS (sek.-Alkansulfonat-
Na-salz, Hüls AG) in der gleichen Konzentration in die o.g. Rezeptur
eingesetzt.

Beispiel 5:

10

Gefundene Remissionswerte in %:

	In der Rezeptur verwendetes	PE	MG	MG	BW	BW
		30 °C	30 °C	60 °C	60 °C	95 °C
15	Tensid					
<hr/>						
	Marlon PS (nicht erfindungs- gemäß)	49	44	30	24	25
	4	60	46	32	31	33
20	5	55	49	32	31	42
	<hr/>					

Es zeigt sich, daß 4 und 5 gleiche bzw. wesentlich bessere Remissionswerte
bewirken, als Marlon PS.

25

22

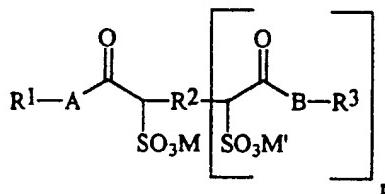
Patentansprüche:

1. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I als Bestandteil von Wasch-, Reinigungs- und Körperflegemitteln

5

(I)

10



wobei R¹ und R³ unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet,

15

R² für einen Spacer steht, der aus einer unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoff- und 0 bis 20 Sauerstoff- und/oder 0 bis 20 Stickstoff- und/oder 0 bis 4 Schwefel- und/oder 0 bis 3 Phosphor-Atomen besteht, die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen und/oder 0 bis 4 Cyclen, die isoliert oder anelliert sind, trägt,

20

A und B unabhängig voneinander -0- , -O(C₂H₄O)_α(C₃H₆O)_β- (mit α und β = 0 bis 20) , -NH-, -NR⁴- (mit R⁴ = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl), -N(R⁵)-O(C₂H₄O)_α(C₃H₆O)_β- (mit α und β = 0 bis 20 und R⁵ gleich R⁴ oder gleich -O(C₂H₄O)_α(C₃H₆O)_β- H mit den vorgenannten Bedingungen) oder -C(O)N(R⁵)-O(C₂H₄O)_α(C₃H₆O)_β- (mit α, β und R⁵ wie bei den vorgenannten Verbindungen) bedeutet,

25

M und M' für Alkali, Ammonium-, Alkanolammonium oder $\frac{1}{2}$ Erdalkali steht und der Substitutionsgrad n 1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 10 beträgt.

30

2. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

35

dab die Kohlenwasserstoffreste R¹ und R³ unabhängig voneinander für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

3. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Geminiverbindungen bei gleicher Grundstruktur Mischungen von
5 Homologen mit verschieden langen lipophilen Kohlenwasserstoffresten sind.
4. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß die Geminiverbindungen bei gleicher Grundstruktur Mischungen von Homologen mit verschiedenen langen Spacern R² sind.
5. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% grenzflächenaktiven Geminiverbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß weitere anionische, nichtionische, kationische, betainische und/oder amphotere grenzflächenaktive Verbindungen enthalten sind.
20
6. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß als nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxylate von C₆ - C₃₀-Alkoholen, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkylaminen, Alkylaminoxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside, Alkylglucamide, nichtionische Geminitenside und nichtionische verbrückte Tenside und/oder deren Mischungen eingesetzt werden.
25
- 30
- 35

dadurch gekennzeichnet,
daß als anionische grenzflächenaktive Verbindungen Seifen,
Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate, alpha-Olefinsulfona-
te, alpha-Sulfofettsäurederivate, Sulfonate höherer Fettsäureester,
5 höhere primäre und sekundäre Alkoholsulfate, Alkoholethersulfate,
Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkano-
lamiden, Salze von Phosphatestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkyl-
benzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate, Alkylarylsulfonate,
10 Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäu-
ren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkyl-
oder Alkenylsarcosinate und/oder sulfatierte Glycerinalkylether und
deren Mischungen eingesetzt werden.

8. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der
15 allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprü-
che,

dadurch gekennzeichnet, daß als kationische grenzflächenaktive Ver-
bindungen Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze,
Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazoliniumderivate, Alkylpyridini-
umsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisochino-
20 liniumsalze, Benzethoniumchloride und/oder kationische Acylaminosäure-
derivate eingesetzt werden.

9. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der
25 allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprü-
che,

dadurch gekennzeichnet,
daß als grenzflächenaktive Betaine und Ampholyte Kokosacylamidopropyl-
betaín, Acylamidopentandiethylbetaín, Dimethylammoniohexanoat-
30 acylamidopropan-(oder -ethan-)dimethyl (oder -diethyl-)betaín mit C-
Kettenlängen von 10 bis 18 C-Atomen, Sulfbetaíne, Imidazolinderivate,
Sojaöllipide und/oder Lecithin eingesetzt werden.

10. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der
35 allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprü-
che zum Reinigen von Textilien.

11. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere als manuelles Spülmittel.

5

12. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Reinigen von Haut und Haar.

10 13. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Bestandteil von Körperpflegemitteln.

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 A61K7/50 C11D1/28 B01F17/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 A61K C11D B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 25393 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG ;KWETKAT KLAUS (DE); RUBACK WULF (DE)) 22 August 1996 cited in the application see the whole document	1,2,5-13
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 22, 29 May 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 268708, XP002046203	1,2,5,7, 10-13
Y	& JP07003287 (Lion Corp); 6 October 1995 see the whole document	6,8,9
X	US 3 246 023 A (PETROLITE CORPORATION) 12 April 1966 * Table III: compounds 2-4 *. see column 7-9; claims 8,10	1,2,5, 10-13
	---	-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 20 March 1998	Date of mailing of the international search report 27/03/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Veronese, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/05892

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 028 091 A (AMERICAN CYANAMID) 14 January 1936 see example 24 ---	1
E	DE 196 33 497 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 26 February 1998 cited in the application see the whole document ---	1-13
Y	WO 95 19955 A (PROCTER & GAMBLE) 27 July 1995 see page 23, line 4-36; claims; examples ---	6,8,9
A	US 3 268 563 A (PETROLITE CORPORATION) 23 August 1966 see the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern'l Application No

PCT/EP 97/05892

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9625393 A	22-08-96	DE 19505367 A AU 4173296 A EP 0809628 A	24-10-96 04-09-96 03-12-97
US 3246023 A	12-04-66	NONE	
US 2028091 A	14-01-36	NONE	
DE 19633497 A	26-02-98	WO 9807689 A	26-02-98
WO 9519955 A	27-07-95	NONE	
US 3268563 A	23-08-66	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internr. -ales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05892

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/50 C11D1/28 B01F17/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K C11D B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 25393 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG ;KWETKAT KLAUS (DE); RUBACK WULF (DE)) 22.August 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2,5-13
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 22, 29.Mai 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 268708, XP002046203	1,2,5,7, 10-13
Y	& JP07003287 (Lion Corp); 6 October 1995 siehe das ganze Dokument ---	6,8,9
X	US 3 246 023 A (PETROLITE CORPORATION) 12.April 1966 * Table III: compounds 2-4 *. siehe Spalte 7-9; Ansprüche 8,10 ---	1,2,5, 10-13
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20.März 1998	27/03/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Veronese, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: - als Aktenzeichen

PCT/EP 97/05892

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 028 091 A (AMERICAN CYANAMID) 14.Januar 1936 siehe Beispiel 24 ---	1
E	DE 196 33 497 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 26.Februar 1998 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-13
Y	WO 95 19955 A (PROCTER & GAMBLE) 27.Juli 1995 siehe Seite 23, Zeile 4-36; Ansprüche; Beispiele ----	6,8,9
A	US 3 268 563 A (PETROLITE CORPORATION) 23.August 1966 siehe das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internr. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/05892

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9625393 A	22-08-96	DE 19505367 A AU 4173296 A EP 0809628 A	24-10-96 04-09-96 03-12-97
US 3246023 A	12-04-66	KEINE	
US 2028091 A	14-01-36	KEINE	
DE 19633497 A	26-02-98	WO 9807689 A	26-02-98
WO 9519955 A	27-07-95	KEINE	
US 3268563 A	23-08-66	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.